

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



570

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale  
15 mars 2001 (15.03.2001)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/18156 A1**

---

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:** C10M 101/02, 105/04, C10G 65/12

**(21) Numéro de la demande internationale:** PCT/FR00/02463

**(22) Date de dépôt international:** 7 septembre 2000 (07.09.2000)

**(25) Langue de dépôt:** français

**(26) Langue de publication:** français

**(30) Données relatives à la priorité:**  
99/11219 8 septembre 1999 (08.09.1999) FR

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):** TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

**(72) Inventeur; et**  
**(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement):** BERTOMEU, Olivier [FR/FR]; 128, rue du 329ème, F-76620 Le Havre (FR).

**(74) Mandataire:** JOLLY, Jean-Pierre; Cabinet Jolly, 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

**(81) États désignés (national):** AU, CA, JP, KR, SG, US, ZA.

**(84) États désignés (régional):** brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Publiée:**  
— *Avec rapport de recherche internationale.*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

**(54) Title:** NOVEL HYDROCARBON BASE OIL FOR LUBRICANTS WITH VERY HIGH VISCOSITY INDEX

**(54) Titre:** NOUVELLE HUILE DE BASE HYDROCARBONÉE POUR LUBRIFIANTS A INDICE DE VISCOSITÉ TRES ELEVE

**(57) Abstract:** The invention concerns a novel hydrocarbon base oil for lubricants, having a viscosity index not less than 130, comprising mainly long isoparaffinic hydrocarbon chains, branched over several carbon atoms. The invention is characterised in that said chains comprise a number of carbon atoms greater than 25 and have a ratio of the number of substituents consisting of at least two carbon atoms over the number of methyl-type substituents, not less than 0.9.

**(57) Abrégé:** L'invention concerne une nouvelle huile de base hydrocarbonée pour lubrifiants, ayant un indice de viscosité ou VI supérieur ou égal à 130, comprenant principalement des chaînes hydrocarbonées longues, isoparaffiniques, ramifiées sur plusieurs atomes de carbone. Selon l'invention, ces chaînes comprennent un nombre d'atomes de carbone supérieur à 25 et présentent un rapport du nombre de substituants composés d'au moins deux atomes de carbone, au nombre de substituants de type méthyl, supérieur ou égal à 0.9.

A1

WO 01/18156

**Nouvelle huile de base hydrocarbonée pour lubrifiants à indice de viscosité très élevé.**

L'invention concerne une nouvelle huile de base hydrocarbonée pour lubrifiants de haut de gamme, obtenue à partir de coupes hydrocarbonées de provenances diverses. Plus précisément, l'invention concerne une huile de ce type, ayant un indice de viscosité VI, calculé selon la norme NF T 60-136, supérieur à 130, pour une viscosité cinématique mesurée à 100°C ( $V_k@100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mesurée selon la norme NF T 60-100, comprise entre 3,5 et 4,5  $\text{mm}^2/\text{s}$  (ou cSt). Cette nouvelle huile de base trouve une application préférentielle dans les formulations de lubrifiants pour moteurs, notamment dans l'industrie automobile, ainsi que pour des usages industriels.

Les huiles de base sont actuellement classées selon la classification API en cinq groupes, en fonction de caractéristiques définies dans le Tableau 1 suivant :

**Tableau 1**

|            | <b>Composés saturés<br/>(% en poids)</b>       | <b>Teneur en soufre<br/>(% en poids)</b> | <b>Indice de viscosité VI</b> |
|------------|--|--|-------------------------------|
| Groupe I   | < 90   | >0,03                                    | $80 < VI < 120$               |
| Groupe II  | >90  | <0,03                                    | $80 < VI < 120$               |
| Groupe III | >90  | <0,03                                    | >120                          |
| Groupe IV  | <b>PAO (Poly-<math>\alpha</math>-oléfines)</b> |  |                               |
| Groupe V   | <b>Autres (esters)</b>                         |  |                               |

Il est connu depuis longtemps de produire les huiles de base pour lubrifiants du groupe I à partir de certaines coupes de distillats obtenues par distillation sous vide de pétroles bruts paraffiniques, car c'est la teneur élevée en isoparaffines de ces bruts qui leur donne de bonnes valeurs de VI. Ces distillats subissent une extraction par solvant, produisant un raffinat riche en paraffines et un extrait riche en aromatiques ; le raffinat est ensuite déparaffiné par mélange avec un solvant organique (par exemple, la méthyléthylcétone ou MEC), refroidissement et filtration, de façon à obtenir par séparation des paraffines solides ou gatsch (élimination des n-paraffines) et une huile ayant un VI d'au moins 95 et de bonnes propriétés à froid (point

d'écoulement) ; cette huile subit enfin une hydrofinition pour la stabiliser et améliorer sa couleur.

On rappelle que le calcul de l'indice de viscosité ou VI des produits pétroliers est effectué à partir de leurs viscosités 5 cinématiques à 40°C et à 100°C, selon la norme NF T 60-136.

Cependant, depuis plusieurs années, les conditions de fonctionnement de plus en plus sévères des moteurs d'automobiles ont entraîné des spécifications plus contraignantes pour les huiles de base à partir desquelles sont formulées les huiles moteur, notamment une 10 diminution de leur volatilité et de leur point d'écoulement et une augmentation de leur VI (au-dessus de 105). Or de telles caractéristiques 15 ne peuvent pas toujours être obtenues seulement par extraction au solvant des coupes de distillation (« straight run »), d'où le développement de procédés de production d'huiles à partir d'autres coupes, telles que celles issues d'hydrocraquage catalytique et/ou d'hydrodéparaffinage catalytique. En effet, au cours de la réaction d'hydrocraquage des charges hydrocarbonées, se produisent principalement la saturation des composés aromatiques et la décyclisation des naphtènes, tandis que la 20 réaction d'hydrodéparaffinage provoque le craquage et l'isomérisation des n-paraffines et améliore les propriétés à froid des bases lubrifiantes obtenues.

De telles bases, obtenues à partir de résidus d'hydrocraquage soumis à un déparaffinage au solvant et faisant partie du groupe III 25 selon la classification API décrite ci-dessus, sont actuellement produites, notamment par la Demanderesse, sous l'appellation NHC5 (« Neutral HydroCracked »), avec une  $V_k@100\text{ }^{\circ}\text{C}$  de 4,5 à 5  $\text{mm}^2/\text{s}$  (4,5 à 5 cSt).

Il est déjà connu de l'homme du métier de produire des huiles de base lubrifiantes ayant un indice de viscosité (VI) élevé, par exemple 30 supérieur à 125, à partir de charges hydrocarbonées provenant des fractions lourdes ou résidus d'un hydrocraqueur. La demande de brevet FR 2 194 767 A décrit, en particulier, un procédé de préparation d'une huile lubrifiante à VI élevé, comprenant un traitement d'hydrocraquage catalytique d'une fraction d'huile minérale à haut point d'ébullition, un fractionnement des effluents, un déparaffinage du résidu bouillant au-dessus de 350 °C et une hydroisomérisation catalytique de la paraffine 35 obtenue.

L'association d'étapes d'hydrocraquage et d'isomérisation avec des catalyseurs spécifiques, pour la fabrication de lubrifiants à VI élevé, est également décrite dans EP 0 574 191 A et EP 0 597 935 A. C'est également le cas de EP 0 744 452 A, qui décrit un procédé de 5 production de telles huiles de base, comprenant une étape d'hydrocraquage avec un catalyseur à base de platine et/ou de palladium d'une fraction de fond d'hydrocraqueur, de façon à convertir au moins 25 % en poids de la fraction d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition d'au moins 370°C, suivie d'une étape de fractionnement des 10 effluents, la fraction lourde ayant un VI d'au moins 125 et de préférence supérieur à 135, avec une viscosité cinématique à 100°C d'au moins 3,5 mm<sup>2</sup>/s ou cSt, la fraction lourde subissant ensuite une étape de déparaffinage. Cependant, ces brevets ou demandes publiées ne donnent 15 pas de précisions sur les propriétés à froid des bases lubrifiantes obtenues, telles que leur point d'écoulement, ni sur leur structure.

Une autre voie connue pour obtenir des huiles de base à haut VI consiste à partir de charges hydrocarbonées très paraffiniques, en particulier composées de n-paraffines ou cires obtenues par synthèse Fischer-Tropsch ou de gatsch. C'est ainsi, notamment, que EP 0 323 092 20 A décrit un procédé de production d'huile à haut VI, comprenant des étapes d'hydrotraitement, d'hydroisomérisation catalytique et de déparaffinage, et que WO 97/21788 A décrit un procédé de production d'huile de base lubrifiante biodégradable, comprenant une étape d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage catalytique d'une fraction de 25 point d'ébullition supérieur à 370°C d'une charge de paraffines de Fischer-Tropsch, une étape de fractionnement de l'effluent obtenu, dont la fraction lourde contient des paraffines ramifiées par des radicaux méthyl, et enfin une étape de déparaffinage au solvant. Si cette dernière demande décrit un taux de ramification par molécule compris entre 6 et 30 7,5 groupes méthyl pour 100 atomes de carbone, il est précisé qu'il y a très peu de ramifications par des groupes à 2 atomes de carbone (éthyl) ou plus.

Or la Demanderesse a établi, de manière surprenante, que la qualité de ces huiles est liée à la nature isoparaffinique des chaînes hydrocarbonées des coupes utilisées et, en particulier, à un rapport spécifique entre les différents types de substituants portés par ces chaînes.

Le but de la présente invention est donc l'obtention d'une nouvelle huile de base pour lubrifiants de haut de gamme, obtenue à partir de coupes hydrocarbonées de provenances diverses, présentant un indice de viscosité élevé et des propriétés à froid améliorées, en particulier un point d'écoulement inférieur à -18 °C, assurant des propriétés rhéologiques satisfaisantes aux huiles lubrifiantes finies formulées à partir de cette huile de base, dans une large gamme de températures (de -30 à + 100 °C), grâce à une structure particulière de ramifications des molécules paraffiniques composant celle-ci.

Il a été constaté notamment que l'huile de base selon l'invention est très supérieure en performance à des bases disponibles actuellement sur le marché, issues de produits hydrocraqués et ayant subi un déparaffinage au solvant (huiles du type NHC5), ou un déparaffinage catalytique, et qui font partie du groupe III selon la classification API décrite ci-dessus. De façon surprenante, elle peut aussi remplacer des bases synthétiques connues comme les poly- $\alpha$ -oléfines (PAO), appartenant au groupe IV, dont les performances sont bien connues pour l'augmentation du VI, mais qui présentent l'inconvénient majeur d'avoir un coût très supérieur aux bases d'origine minérale.

A cet effet, l'invention a pour objet une nouvelle huile de base hydrocarbonée pour lubrifiants, ayant un indice de viscosité ou VI supérieur ou égal à 130, comprenant principalement des chaînes hydrocarbonées longues, isoparaffiniques, ramifiées sur plusieurs atomes de carbone, caractérisée en ce que ces chaînes comprennent un nombre d'atomes de carbone supérieur à 25 et présentent un rapport du nombre de substituants composés d'au moins deux atomes de carbone au nombre de substituants de type méthyl, supérieur ou égal à 0,9.

On a établi, en effet, que, lorsque la valeur de ce rapport, pour une huile de base, est inférieure à 0,9, les caractéristiques des huiles lubrifiantes finies obtenues à partir de cette base sont moins performantes.

De préférence, lesdites chaînes hydrocarbonées présentent un rapport du nombre de substituants composés d'au moins deux atomes de carbone, au nombre de CH<sub>2</sub> de chaîne longue, exprimé en %, supérieur ou égal à 23 %.

En particulier, l'huile de base conforme à l'invention présente un rapport de l'indice de viscosité à froid (VIF) à l'indice de viscosité (VI) (mesuré selon la norme NF T 60-136) supérieur ou égal à 1.

5 De façon avantageuse, l'huile de base possède une teneur en molécules naphténiques inférieure ou égale à 10 %.

Notamment, l'huile de base présente une valeur de volatilité Noack inférieure à 13 % en poids (calculée selon la norme CEC-L-40-A 95), ainsi qu'un point d'écoulement (calculé selon la norme NFT 60-105) inférieur à -18°C. En outre, elle possède une valeur de couleur Saybolt 10 de + 30 (mesurée selon la méthode ASTM D 156).

De plus, l'huile de base présente un indice de viscosité à froid (VIF) supérieur à 125.

Plus particulièrement, l'huile de base présente une viscosité dynamique CCS à -30 °C inférieure à 1200 mPa.s (calculée selon la 15 norme ASTM D 5293), pour une viscosité cinématique V<sub>k</sub> à 100 °C de 4 mm<sup>2</sup>/s.

En particulier, l'huile de base conforme à l'invention présente un indice de viscosité VI supérieur à 130 et inférieur ou égal à 135, pour une viscosité cinématique V<sub>k</sub> à 100°C comprise entre 3,5 et 4,5 mm<sup>2</sup>/s 20 ou cSt.

Plus précisément, cette huile de base présente un indice de viscosité VI supérieur à 135 pour une viscosité cinématique V<sub>k</sub> à 100 °C comprise entre 4,5 et 5 mm<sup>2</sup>/s.

Un deuxième objet de l'invention concerne l'utilisation de l'huile de 25 base définie ci-dessus, dans la formulation de lubrifiants pour moteurs, en particulier pour automobiles, en vue notamment de formuler un grade 0W30.

Un troisième objet de l'invention concerne un procédé de préparation 30 de l'huile de base de l'invention comprenant successivement les étapes d'hydrotraitement, d'hydrodéparaffinage, de fractionnement et d'hydrofinition de coupes de résidus issus d'hydrocraquage.

Il s'est avéré que la nouvelle huile de base, selon l'invention, présente des propriétés intéressantes à froid, se caractérisant, d'une 35 part, par un point d'écoulement inférieur à - 18 °C et, d'autre part, par un nouvel indice dit de viscosité à froid (VIF) tel que l'huile présente un rapport indice de viscosité à froid (VIF)/ indice de viscosité (VI), supérieur ou égal à 1. L'indice de viscosité à froid VIF est calculé en

utilisant la formule usuelle de calcul du VI (selon la norme NF T 60-136), qui intègre les valeurs de viscosité cinématique à 100 °C et à 40 °C du produit à mesurer, mais en substituant à la valeur de viscosité cinématique à 40 °C, la valeur de viscosité cinématique à -30 °C. 5 Cette dernière est obtenue en divisant la viscosité dynamique à -30°C (qui est mesurable) par la densité à -30 °C du produit, calculée à partir de la densité à 15 °C, par correction de température.

Différentes méthodes d'analyse ont été mises en œuvre pour analyser l'huile de base selon l'invention (huile de base A) et les produits 10 concurrents suivants :

- huile de base B obtenue à partir d'une charge très paraffinique, par exemple du gatsch, hydrocraquée et hydrodéparaffinée,
- huile de base C obtenue à partir d'une charge moins paraffinique, hydrocraquée et hydrodéparaffinée,
- huile de base D du type NHC5,
- huile de base E du type 150N (groupe I).

15 Toutes ces huiles ont une viscosité cinématique V<sub>k</sub>@100 °C comprise entre 4 et 5 mm<sup>2</sup>/s (4 et 5 cSt).

La spectrométrie de masse a permis d'évaluer la teneur en molécules 20 naphténiques des différentes huile de base : on trouve environ 10 % pour l'huile A, ainsi que pour l'huile B, contre 30 % pour l'huile C, 40 % pour l'huile D et 60 % pour l'huile E.

25 Les spectres RMN <sup>13</sup>C de ces huiles de base ont été obtenus par la méthode TOTAL suivante de préparation d'échantillons : on incorpore 0,77g d'huile dans 1,5 ml de chloroforme deutérié, auxquels ont été ajoutés 200 µl de dioxanne (0,23g). L'addition de dioxanne (qui donne un seul pic fin à 67,2 ppm, en dehors de la zone des carbones saturés), en quantité constante, permet une normalisation interne de chaque spectre et permet de comparer les hauteurs de pics de spectres différents entre 30 eux. Les valeurs figurant dans le Tableau 2 ci-après sont des hauteurs de pics exprimées en cm, toutes normalisées par rapport au pic du dioxanne à 100 cm, et donc comparables entre elles.

35 L'examen des spectres RMN <sup>13</sup>C fait apparaître les points suivants :

A) carbones naphténiques : leur présence ne se traduit pas par des pics fins, mais par un fond continu dans la zone des carbones saturés (65- 5 ppm), très peu visible d'un point de vue qualitatif.

B) carbones aromatiques : la teneur en carbones aromatiques de ces huiles est faible (inférieure à 1 %) et ceux-ci ne donnent pas de pics fins.

C) carbones paraffiniques : le spectre de ces carbones est d'une façon générale un spectre de pics dans la zone des carbones saturés (65-5 ppm). Ces pics correspondent à des carbones paraffiniques dans des environnements particuliers. La plupart de ces pics sont identifiés et attribués à des structures connues. En particulier, on peut distinguer :

- le pic « CH<sub>2</sub> de chaîne longue » caractéristique de motifs CH<sub>2</sub> situés à plus de trois atomes de carbone d'un bout de chaîne ou d'une substitution ; on note (voir Tableau 2 ci-après) que la hauteur de ce pic est nettement plus grande pour l'huile de base B que pour les autres huiles de base, ce qui traduit la présence de morceaux de chaînes droites sans substitution en moyenne plus longs dans cette huile que dans les autres ; l'huile D et l'huile A présentent des valeurs plus faibles ;

- le nombre de substitutions méthyl par molécule, noté « Subst.C1 », correspond à la somme des hauteurs de quatre pics caractéristiques ; l'huile B présente la valeur la plus élevée, suivie par l'huile A et l'huile C ;

- le nombre de substitutions plus longues par molécule, c'est-à-dire de deux atomes de carbone et plus (éthyl et plus), noté « Subst. C2+ », correspond à la somme de trois pics caractéristiques ; on constate que l'huile A, selon l'invention, est nettement plus riche que les autres en substitutions longues.

En outre, si on fait le rapport du nombre de substitutions de 2 carbones et plus sur le nombre de substitutions méthyl, on obtient la valeur la plus élevée pour l'huile A, 0,947, proche de 1, indiquant un mode de substitution équilibré, alors que, pour les huiles D, B et C, et a fortiori pour E, le rapport de substitution est plus en faveur des groupes méthyl.

De même, le rapport du nombre de substitutions de 2 carbones et plus sur le nombre de motifs CH<sub>2</sub> de chaîne longue, exprimé en %, donne une valeur supérieure à 23 % pour l'huile A, alors qu'elle n'atteint que 21,8 % pour l'huile C et environ 14 % pour les huiles B et D, l'huile E restant en-dessous de 3%. Ceci caractérise, pour l'huile A selon

l'invention, une structure d'enchaînements n-paraffiniques plus courts que ceux d'une base d'origine très riche en paraffines, mais substitués d'un plus grand nombre de chaînes plus longues.

Tableau 2

|   | Huile de base<br>A | Huile de base<br>B | Huile de base<br>C | Huile de base<br>D | Huile de base<br>E |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Analyse des spectres<br>RMN $^{13}\text{C}$<br>(hauteur de pics en cm)<br>pics CH2 de chaîne longue | 59,34              | 87,03              | 50,22              | 76,14              | 42,49              |
| Pics<br>Subst.C1  | 14,64              | 16,37              | 14,33              | 13,66              | 9,85               |
| Pics<br>Subst.C2+   | 13,86              | 12,44              | 10,95              | 10,89              | 1,27               |
| Rapport<br>Subst.C2+/<br>Subst.C1   | 0,947              | 0,760              | 0,764              | 0,797              | 0,129              |
| Rapport<br>100*Subst.C2+/<br>CH2 de chaîne longue   | 23,36              | 14,29              | 21,80              | 14,30              | 2,99               |
| % molécules naphténiques  | 10                 | 10                 | 30                 | 40                 | 60                 |
| VI  | 131,4              | 142                | 126                | 128                | 100                |
| VIF   | 135,7              | 112                | 123                | 113                | 50                 |
| VIF/VI  | 1,03               | 0,79               | 0,98               | 0,88               | 0,5                |

Selon un mode de réalisation préférentiel, mais non limitatif, pour obtenir les très bonnes propriétés viscosimétriques et d'écoulement à

froid de l'huile de base lubrifiante selon l'invention, la Demanderesse a mis en œuvre l'enchaînement suivant d'étapes, à partir de coupes ( de 350 à 600 °C TBP), en particulier des résidus issus de traitement d'hydrocraquage :

5 (1) une première étape d'hydrotraitemen t à température comprise entre 380 et 480 °C, à haute pression ( $8 \text{ MPa} < \text{PH}_2 < 27 \text{ MPa}$  ), et basse vitesse spatiale horaire ( $0,15 < \text{VVH} < 1 \text{ h}^{-1}$ ), sur catalyseur du type Ni-Mo, dopé ou non, sur support de type amorphe. Lors de cette étape se produisent la décyclisation des naphtènes, la saturation des aromatiques et du craquage, conduisant à une amélioration du VI et un abaissement de la viscosité cinématique ;

10 (2) une seconde étape de déparaffinage catalytique à température élevée (T comprise entre environ 300 et 400 °C), en présence d'un catalyseur de type zéolithique dopé par des métaux nobles tels que du platine, au cours de laquelle ont lieu des réactions de craquage et d'isomérisation des n-paraffines. Cette étape permet d'améliorer les propriétés à froid de la coupe traitée, notamment d'abaisser son point d'écoulement, tout en préservant la valeur du VI ;

15 (3) une troisième étape de fractionnement sous vide, pour obtenir des coupes d'environ 400-470 °C (TBP), permettant d'ajuster la viscosité cinématique  $\text{V}_{\text{k}}@100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à environ  $4 \text{ mm}^2/\text{s}$ , et la volatilité Noack en dessous de 13% ;

20 (4) une dernière étape d'hydrofinition, à  $\text{T} < 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , à pression élevée, ( $\text{PH}_2 > 10 \text{ Mpa}$ ), à faible vitesse spatiale horaire ( $0,3 < \text{VVH} < 0,8 \text{ h}^{-1}$ ) et avec un catalyseur Pt / Pd ou Ni, permettant de saturer les composés aromatiques (teneur < 1000 ppm) pour conférer à l'huile une faible coloration (valeur de couleur Saybolt +30) et une stabilité à l'oxydation.

25 Toutefois, d'autres types de charges peuvent avantageusement être utilisés, en mélange avec les charges précédentes, pour les doper, ou en remplacement de celles-ci, notamment des paraffines ou cires de synthèse Fischer-Tropsch, des cires ou gatschs, et des distillats de distillation atmosphérique ou sous vide.

30 Par ailleurs, il peut aussi être envisagé d'obtenir l'huile de base lubrifiante selon l'invention, par oligomérisation d'oléfines, en particulier d'alpha-oléfines légères présentes notamment dans l'essence lourde des unités de viscoréduction ou dans l'essence de FCC (craqueur

catalytique). Cette oligomérisation est réalisée en présence d'un catalyseur du type acide phosphorique ou chlorure d'aluminium, à des températures comprises entre environ 190°C et 340°C et elle conduit à des produits hydrocarbonés à chaînes longues très ramifiées.

5 Les huiles de base ainsi obtenues, ayant un VI supérieur à 130 et un VIF supérieur à 125, peuvent remplacer des bases lubrifiantes synthétiques du type des PAO, avec un avantage économique intéressant, dans des formulations pour huiles pour moteurs d'automobile et notamment dans des grades tels que OW30, pour 10 lesquels les exigences des propriétés à froid sont les plus sévères : viscosité cinématique  $V_k@100^{\circ}\text{C}$  comprise entre 9,3 et 12,5  $\text{mm}^2/\text{s}$  et viscosité dynamique CCS à  $-30^{\circ}\text{C}$  inférieure à 3250 mPa.s.

La Demanderesse a ainsi formulé une huile moteur de grade OW30 de composition, en % de poids :

15

- huile de base A : 80,1
- additif de performance : 13,8
- additif améliorant le VI : 5,8
- additif diminuant le point d'écoulement : 0,3

Cette huile présente les caractéristiques suivantes :

20

- viscosité cinématique  $V_k@100^{\circ}\text{C}$  : 9,65  $\text{mm}^2/\text{s}$
- viscosité cinématique à  $40^{\circ}\text{C}$  : 50,8  $\text{mm}^2/\text{s}$
- VI : 178
- viscosité dynamique CCS à  $-30^{\circ}\text{C}$  : 3000 mPa.s,

25 et elle satisfait ainsi aux spécifications de ce grade, en remplacement d'une huile de base du type PAO ou mélange PAO et ester. En outre, une telle formulation satisfait en particulier aux critères du test moteur TU3MH (selon la norme CEC-L-55-T-95).

Ces bases peuvent aussi trouver des applications intéressantes dans des formulations pour des lubrifiants industriels.

Revendications

1. Nouvelle huile de base hydrocarbonée pour lubrifiants, ayant un indice de viscosité ou VI supérieur ou égal à 130, comprenant principalement des chaînes hydrocarbonées longues, isoparaffiniques, ramifiées sur plusieurs atomes de carbone, caractérisée en ce que ces chaînes comprennent un nombre d'atomes de carbone supérieur à 25 et présentent un rapport du nombre de substituants composés d'au moins deux atomes de carbone, au nombre de substituants de type méthyl, supérieur ou égal à 0,9.

5 2. Huile de base selon la revendication 1, caractérisée en ce que les chaînes hydrocarbonées longues présentent un rapport du nombre de substituants composés d'au moins deux atomes de carbone, au nombre de  $\text{CH}_2$  de chaîne longue, exprimé en %, supérieur ou égal à 10 23%.

10 15 3. Huile de base selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport de l'indice de viscosité à froid (VIF) sur l'indice de viscosité (VI), supérieur ou égal à 1.

20 4. Huile de base selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle possède une teneur en molécules naphténiques inférieure ou égale à 10 %.

5. Huile de base selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente une valeur de volatilité Noack inférieure à 13 % en poids.

25 6. Huile de base selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente un point d'écoulement inférieur à -18°C .

7. Huile de base selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente une valeur de couleur Saybolt de + 30.

30 8. Huile de base selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de viscosité à froid (VIF) supérieur à 125 .

9. Huile de base selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité dynamique à -30 °C inférieure à 1200 m Pa.s, pour une viscosité cinématique  $V_k$  à 100 °C de 4  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

35 10. Huile de base selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de viscosité (VI) compris entre 130 et 135 pour une viscosité cinématique  $V_k$  à 100 °C comprise entre 3,5 et 4,5  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

11. Huile de base selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de viscosité VI supérieur à 135 pour une viscosité cinématique  $V_k$  à 100 °C comprise entre 4,5 et 5  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

12. Utilisation de l'huile de base selon l'une des revendications 5 précédentes, dans la formulation de lubrifiants pour moteurs, en particulier pour automobiles, en vue notamment de formuler un grade 0W30.

13. Procédé d'obtention d'une huile de base selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que des coupes de résidus issus 10 d'hydrocraquage sont soumises successivement à des étapes d'hydrotraitements, d'hydrodéparaffinage, de fractionnement et d'hydrofinition.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

15 a) une première étape d'hydrotraitements à température comprise entre 380 et 480 °C, à haute pression ( $8 \text{ MPa} < \text{PH}_2 < 27 \text{ MPa}$ ), et basse vitesse spatiale horaire ( $0,15 < \text{VVH} < 1 \text{ h}^{-1}$ ), sur catalyseur du type Ni-Mo, dopé ou non, sur support de type amorphe.

20 b) une seconde étape de déparaffinage catalytique à température élevée ( $T$  comprise entre environ 300 et 400 °C), en présence d'un catalyseur de type zéolithique dopé par des métaux nobles tels que du platine.

c) une troisième étape de fractionnement sous vide, pour obtenir des coupes d'environ 400-470 °C (TBP).

25 d) une dernière étape d'hydrofinition, à  $T < 250^\circ\text{C}$ , à pression élevée, ( $\text{PH}_2 > 10 \text{ Mpa}$ ), à faible vitesse spatiale horaire ( $0,3 < \text{VVH} < 0,8 \text{ h}^{-1}$ ) et avec un catalyseur Pt / Pd ou Ni.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/02463

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C10M101/02 C10M105/04 C10G65/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C10M C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

API Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 0 744 452 A (SHELL INT RESEARCH)<br>27 November 1996 (1996-11-27)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----        | 1,13,14               |
| A          | WO 98 02502 A (CHEVRON USA INC)<br>22 January 1998 (1998-01-22)<br>the whole document<br>----   | 13,14                 |
| A          | WO 97 21788 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING<br>CO) 19 June 1997 (1997-06-19)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----- | 1                     |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2000

Date of mailing of the international search report

14/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 00/02463

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |   | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---|------------------|
| EP 0744452                             | A 27-11-1996     | BR 9602049              | A | 06-10-1998       |
|  |                  | CA 2175020              | A | 29-10-1996       |
|  |                  | CN 1140199              | A | 15-01-1997       |
|  |                  | DE 69605852             | D | 03-02-2000       |
|  |                  | DE 69605852             | T | 15-06-2000       |
| WO 9802502                             | A 22-01-1998     | AU 724570               | B | 28-09-2000       |
|  |                  | AU 3716597              | A | 09-02-1998       |
|  |                  | BR 9710321              | A | 17-08-1999       |
|  |                  | CA 2260104              | A | 22-01-1998       |
|  |                  | CN 1225662              | A | 11-08-1999       |
|  |                  | CZ 9900097              | A | 14-04-1999       |
|  |                  | EP 0912659              | A | 06-05-1999       |
|  |                  | PL 331039               | A | 21-06-1999       |
|  |                  | US 5993644              | A | 30-11-1999       |
| WO 9721788                             | A 19-06-1997     | AU 1053597              | A | 03-07-1997       |
|  |                  | BR 9611898              | A | 16-05-2000       |
|  |                  | CA 2237068              | A | 19-06-1997       |
|  |                  | EP 0876446              | A | 11-11-1998       |
|  |                  | JP 2000502135           | T | 22-02-2000       |
|  |                  | NO 982629               | A | 08-06-1998       |
|  |                  | US 6096940              | A | 01-08-2000       |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR 00/02463

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7: C10M101/02 C10M105/04 C10G65/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7: C10M C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
API Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | n° des revendications visées |
|------------|---|------------------------------|
| A          | EP 0 744 452 A (SHELL INT RESEARCH)<br>27 Novembre 1996 (27.11.96)<br>cité dans la demande<br>le document en entier       | 1, 13, 14                    |
| A          | WO 98 02502 A (CHEVRON USA INC)<br>22 Janvier 1998 (22.01.98)<br>le document en entier                                    | 13, 14                       |
| A          | WO 97 21788 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO)<br>19 Juin 1997 (19.06.97)<br>cité dans la demande<br>le document en entier | 1                            |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

- \* Catégories spéciales de documents cités :
- "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée

7 Decembre 2000 (07.12.00)

Date d'expédition du rapport de recherche

14 Decembre 2000 (14.12.00)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office européen des brevets  
n° de télecopieur

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg

n° de téléphone

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/02463

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)            |   | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|--|---|--|
| EP 0744452                                      | A<br>27-11-1996        | BR<br>CA<br>CN<br>DE<br>DE                         | 9602049 A<br>2175020 A<br>1140199 A<br>69605852 D<br>69605852 T   | 06-10-1998<br>29-10-1996<br>15-01-1997<br>03-02-2000<br>15-06-2000   |
| WO 9802502                                      | A<br>22-01-1998        | AU<br>AU<br>BR<br>CA<br>CN<br>CZ<br>EP<br>PL<br>US | 724570 B<br>3716597 A<br>9710321 A<br>2260104 A<br>1225662 A<br>9900097 A<br>0912659 A<br>331039 A<br>5993644 A | 28-09-2000<br>09-02-1998<br>17-08-1999<br>22-01-1998<br>11-08-1999<br>14-04-1999<br>06-05-1999<br>21-06-1999<br>30-11-1999 |
| WO 9721788                                      | A<br>19-06-1997        | AU<br>BR<br>CA<br>EP<br>JP<br>NO<br>US             | 1053597 A<br>9611898 A<br>2237068 A<br>0876446 A<br>2000502135 T<br>982629 A<br>6096940 A                       | 03-07-1997<br>16-05-2000<br>19-06-1997<br>11-11-1998<br>22-02-2000<br>08-06-1998<br>01-08-2000                             |